



DEUTSCHES  
PATENTAMT

②① Aktenzeichen: P 38 11 865.3-52  
②② Anmeldetag: 9. 4. 88  
④③ Offenlegungstag: —  
④⑤ Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: 24. 5. 89

DE 38 11 865 C 1

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑦③ Patentinhaber:

Schott Glaswerke, 6500 Mainz, DE

⑦④ Vertreter:

Fuchs, J., Dr.-Ing. Dipl.-Ing. B.Com.; Luderschmidt,  
W., Dipl.-Chem. Dr.phil.nat., Pat.-Anwälte, 6200  
Wiesbaden

⑦② Erfinder:

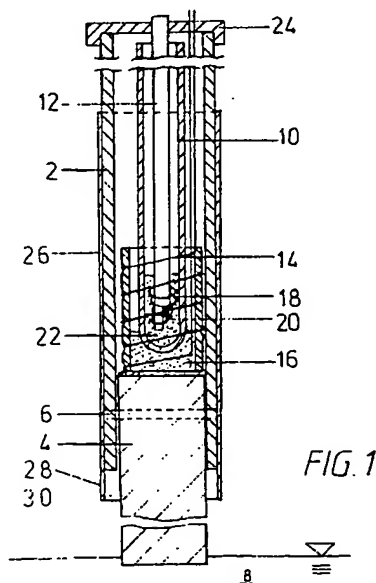
Baucke, Friedrich G. K., Dr., 6500 Mainz, DE; Röth,  
Gernot, 6501 Dalheim, DE; Werner, Ralf-Dieter, 6543  
Laufersweiler, DE

⑤⑥ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit  
in Betracht gezogene Druckschriften:

DE-OS 31 09 454  
DE-GM 85 13 976

⑤④ Meßvorrichtung zum Messen des Sauerstoffpartialdruckes in aggressiven Flüssigkeiten hoher Temperatur

Bei einer Meßvorrichtung zum Messen des Sauerstoffpartialdruckes in aggressiven Flüssigkeiten hoher Temperatur, insbesondere in Glasschmelzen, die aus zwei Meßsonden besteht, welche oberhalb ihres Eintauchbereiches in die zu untersuchende Flüssigkeit (8) mit einem Außenrohr (2) aus hochtemperaturfester Keramik umgeben sind, und von denen die Meßsonde eine Platinelektrode aufweist, die sich unten aus dem Außenrohr hinaus erstreckt, um in die Schmelze einzutauchen, und entsprechend sich aus dem Keramikaußenrohr der Referenzsonde ein stabartiges Kontaktelement (4) aus dem Außenrohr (2) nach unten hinaus in die Schmelze (8) erstreckt, ist ein das Keramikrohr (2) umgebendes Schutzrohr (26) aus dünnem Platinblech vorgesehen, dessen unteres Ende (28) über das untere Ende des Keramikrohres (2) schürzenartig vorsteht. Hierdurch wird vermieden, daß an der Außenseite der Anordnung herablaufende, aus Dämpfen oberhalb der Schmelze gebildete Kondensate auch an dem Kontaktelement (4) bzw. an der Platinmeßelektrode herablaufen, wodurch einerseits eine erhöhte Korrosion und andererseits eine Verfälschung der Meßergebnisse durch die von der Schmelze unterschiedliche Zusammensetzung der Kondensate vermieden wird.



DE 38 11 865 C 1

Die Erfindung betrifft eine Meßvorrichtung zum Messen des Sauerstoffpartialdruckes in aggressiven Flüssigkeiten hoher Temperatur, insbesondere in Glas- und Salzschnmelzen, nach dem Oberbegriff des Patentanspruches 1.

Der prinzipielle Aufbau solcher Meßvorrichtungen und deren Arbeitsweise sind beispielsweise in der DE-PS 31 09 454 beschrieben. Die Erfindung geht jedoch von einer konstruktiven Ausführungsform einer Referenzelektrodenanordnung aus, wie sie der Art nach im DE-GM 85 13 976 beschrieben ist.

Bei älteren bekannten Ausführungen war die Referenzelektrodenanordnung in einem unten verschlossenen Rohr aus einer sauerstoffionenleitenden Keramik, vorzugsweise einem dotierten Zirkonoxid untergebracht, welches zwecks eines ionenleitenden Kontaktes mit der zu untersuchenden Flüssigkeit direkt in diese eingetaucht wurde. Wegen des starken Korrosionseinflusses insbesondere bestimmter Glasschnmelzen wurde das Außenrohr aus sauerstoffionenleitendem Material jedoch bereits nach kurzer Standzeit zerstört, so daß Glasschnmelze in das Innere der Anordnung eindrang und die gesamte Referenzelektrode unbrauchbar machte. Man ging daher gemäß dem DE-GM 85 13 976 dazu über, ein stabartiges Kontaktelement aus der sauerstoffionenleitenden Keramik zu verwenden, welches im unteren Abschnitt der Referenzelektrodenanordnung befestigt und mit der Meßanordnung in ionenleitenden Kontakt gebracht wurde. Bei dieser Ausführungsform braucht nur das ionenleitende Kontaktelement in die Schnmelze eingetaucht zu werden, welches entsprechend dem Korrosionsabtrag in die Schnmelze nachgeführt und bei Verbrauch durch ein Austauschelement ersetzt werden kann, so daß sich die eigentliche Meßanordnung wiederverwenden läßt. Diese Lösung ermöglicht es auch, auf ein Außenrohr für die Referenzelektrodenanordnung aus dem teuren, sauerstoffionenleitenden Zirkonoxid zu verzichten und dieses Außenrohr durch eine billigere hochtemperaturfeste Keramik, beispielsweise aus Aluminiumoxid zu ersetzen.

Trotz dieser Verbesserungsmaßnahmen wurden Korrosionseinflüsse sowohl an dem Außenrohr aus Aluminiumoxid wie auch an dem stabartigen Kontaktelement oberhalb des Flüssigkeitsspiegels festgestellt. Es stellte sich heraus, daß infolge des Temperaturgradienten mit zunehmendem Abstand von der Flüssigkeitsoberfläche insbesondere im Fall von Glasschnmelzen Dämpfe aus der Flüssigkeit in unterschiedlichen Höhen über dem Flüssigkeitsspiegel kondensieren und sich das Kondensat an dem Außenrohr der Referenzelektrodenanordnung niederschlagen. Dies trifft auch für das Keramikschutzrohr der Meßelektrode zu.

In beiden Fällen führt dies dazu, daß die Kondensate nicht nur an dem Außenrohr der Referenzelektrodenanordnung bzw. dem Fassungsrohr der Meßelektrode herunterlaufen bzw. -tropfen, sondern auch weiter an dem sauerstoffionenleitenden Kontaktelement bzw. an der Platinmeßelektrode entlanglaufen.

Im ersteren Fall führt dies nicht nur zur vorzeitigen Korrosion des Kontaktelementes, die von der durchschnittlichen Zusammensetzung der Schnmelze unterschiedlichen Kondensate beeinflussen auch das Meßverhalten des sauerstoffionenleitenden Keramikmaterials. Die sich an dem Außenrohr niederschlagenden Kondensate korrodieren auch dieses Rohr, so daß Aluminiumoxid mit den Kondensaten auf das sauerstoffionen-

leitende Keramikmaterial gelangt und dort zu verstärkter Korrosion führt.

Im Fall der Meßelektrode führt das an dieser hinunterlaufende Kondensat, welches eine andere Zusammensetzung aufweist als die Schnmelze selbst, zu Fehlmessungen, da die Kondensate möglicherweise ein anderes Redoxpotential als die Schnmelze aufweisen, worauf die Meßelektrode reagiert.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, bei einer Vorrichtung der eingangs bezeichneten Art die Referenzelektrodenanordnung und/oder die Meßelektrode derart auszubilden, daß die vorstehend beschriebenen nachteiligen Einflüsse beseitigt werden.

Es wurde gefunden, daß dies in zufriedenstellendem Maße dadurch erreicht werden kann, daß man das Außenrohr der Referenzelektrodenanordnung und/oder das Fassungsrohr der Meßelektrode mit einem dünnen Schutzrohr vorzugsweise aus Platin umgibt, dessen unteres Ende schürzenartig über das untere Ende des Keramikrohres vorsteht. Durch den Abstand zwischen dem Platinschutzrohr und dem sauerstoffionenleitenden Kontaktelement bzw. der Meßelektrode im unteren Bereich des Platinschutzrohres wird erreicht, daß die abtropfenden Kondensate von der Unterkante des Platinschutzrohres unmittelbar in die Schnmelze zurücktropfen und nicht an dem Kontaktelement bzw. der Meßelektrode entlanglaufen. Außerdem wird das vom Platinschutzrohr umgebene Keramikrohr selbst vor Korrosion geschützt. Um dies zu erreichen, soll das Platinschutzrohr sich nach oben bis über die Kondensationszone hinaus erstrecken. Wo diese Kondensationszonen im speziellen Einsatzfall liegen, kann auch für unterschiedliche Elektrodeneintauchtiefen durch Versuch festgestellt werden. Die einzelnen Kondensate hinterlassen nämlich charakteristische, meist unterschiedlich gefärbte Ringe an der Außenseite der Meßgeräte.

Die erfindungsgemäße Maßnahme erhöht nicht nur die Meßgenauigkeit der Vorrichtung, sie erhöht auch die Wiederverwendbarkeit und somit Lebensdauer der nicht in die Flüssigkeit eintauchenden Teile der Meßvorrichtung.

Im folgenden wird die Erfindung unter Hinweis auf die beigefügten Zeichnungen näher erläutert. Es stellen dar:

Fig. 1 eine Referenzelektrodenanordnung mit einem Platinschutzrohr und

Fig. 2 eine Meßelektrode mit einem Platinschutzrohr.

Fig. 1 zeigt eine Referenzelektrodenanordnung für eine Vorrichtung der beanspruchten Art. Diese Anordnung weist ein Außenrohr 2 aus einer Aluminiumoxidkeramik auf, in dessen unteres, offenes Ende ein stabartiges Kontaktelement aus einer sauerstoffionenleitenden Keramik eingesetzt ist, welches mittels eines Querbolzens 67 in dem Außenrohr 2 befestigt ist und dafür vorgesehen ist, mit seinem unteren Ende in die zu messende Flüssigkeit, beispielsweise eine Glasschnmelze 8 einzutauchen. Bei der dargestellten Ausführungsform einer Referenzelektrodenanordnung ist innerhalb des Außenrohres 2 aus Aluminiumoxid noch ein an seinem unteren Ende geschlossenes Einsatzrohr 10 aus einer ebenfalls sauerstoffionenleitenden Keramik eingesetzt, welches die eigentliche Dreiphasenkontaktzone der Meßanordnung enthält. Durch ein Innenrohr 12, welches sich innerhalb des Einsatzrohres 10 befindet, sind die erforderlichen elektrischen Zuleitungen zur Meßzone geführt, und das Innenrohr 12 dient auch der Zuleitung eines Referenzgases mit definiertem Sauerstoffgehalt. Um das Einsatzrohr 10 herum ist in dessen Meßbe-

reich eine Hülse mit einer elektrischen Widerstandsheizung 14 vorgesehen, die dazu dient, die außerhalb der Schmelze befindliche Referenzelektrode auf die Temperatur der Schmelze aufzuheizen. Ein sauerstoffionenleitendes Pulvermaterial 16 verbindet ionenleitend das Kontaktelement 4 mit dem Einsatzrohr 10.

Das Innenrohr 12 führt bis in den unteren Meßbereich innerhalb des Einsatzrohres 10, und sein unteres Ende trägt an seiner Außenseite einige Windungen einer Platinreferenzelektrode 18, deren (nicht dargestellte) Zuleitung durch das Innenrohr 12 geführt ist. Außerdem ist im Meßbereich ein Thermoelement 20 vorhanden, dessen (nicht gezeigte) Zuleitungen ebenfalls durch das Innenrohr 12 geführt sind. Das untere Ende des Einsatzrohres 10, um die Platinreferenzelektrode 18 herum, ist ebenfalls mit einem sauerstoffionenleitenden Material gefüllt, welches hier als Festelektrolyt 22 bezeichnet ist. Die ganze Anordnung ist oben durch einen Deckel 24 abgeschlossen.

Der innere Aufbau der Referenzelektrodenanordnung kann unterschiedlich sein. In Fig. 1 ist nur eine beispielhafte Ausführung dargestellt.

Das Außenrohr 2 aus Aluminiumoxid ist von einem Schutzrohr oder einer Schutzhülle 26, vorzugsweise aus einem dünnen Platinblech umgeben. An seinem unteren Ende 28 steht das Platinschutzrohr schürzenartig über das untere Ende des Keramikrohres 2 vor, so daß hier zwischen dem Platinschutzrohr und dem Kontaktelement 4 aus sauerstoffionenleitendem Zirkonoxid ein Zwischenraum 30 gebildet wird.

Das Platinschutzrohr 26 bewirkt einerseits, daß sich Kondensate aus Dämpfen der Schmelze nicht unmittelbar auf dem Aluminiumoxidaußenrohr 2 niederschlagen können, welches durch die Kondensate einer Korrosion ausgesetzt ist. Das Schutzrohr 26 sollte daher bis zu einer solchen Höhe geführt sein, daß es erst oberhalb der durch Erfahrung ermittelbaren Kondensationszone endet. Sein unteres, schürzenartig verlängertes Ende 28 bewirkt, daß am Schutzrohr selbst ablaufende Kondensate nicht auch weiter an dem Kontaktelement 4 hinunterlaufen, sondern von der Unterkante des Schutzrohres unmittelbar in die Flüssigkeit zurücktropfen. Hierdurch wird einerseits eine Korrosion des Kontaktelementes 4 oberhalb des Flüssigkeitsspiegels vermindert, und andererseits werden Meßfehler vermieden, die durch den Einfluß von Kondensatablagerungen auf der Oberfläche des Kontaktelementes 4 erzeugt werden können.

In Fig. 2 ist die zu der Vorrichtung gehörende, unmittelbar in die Schmelze 8 eintauchende Meßelektrode 32 aus Platin dargestellt. Zur Vergrößerung der Kontaktfläche innerhalb der Schmelze ist die Platinelektrode 32 an ihrem eingetauchten Ende mit tellerartigen Erweiterungen 34 versehen. Der nicht in die Schmelze eintauchende obere Schaft der Elektrode 32 ist von einem Fassungsrohr 36 aus hochtemperaturfester Keramik, vorzugsweise aus einer Aluminiumoxidkeramik umgeben. Auch dieses Keramikrohr 36 ist mit einem Schutzrohr 38 aus einem dünnen Platinblech ummantelt, dessen unteres Ende 40 schürzenartig über das untere Ende des Keramikfassungsrohres 36 vorsteht. Das Platinschutzrohr 38 dient hier in etwa dem gleichen Zweck wie bei der Referenzelektrodenanordnung nach Fig. 1. Zwar sind Korrosionsprobleme der Platinelektrode hier nicht in erster Linie betroffen, an der Platinelektrode eventuell herablaufende Kondensate, die eine andere Zusammensetzung aufweisen als die Schmelze, können jedoch zu einer Verfälschung der Meßergebnisse führen, die durch das, wie dargestellt, ausgebildete Platin-

schutzrohr vermieden werden können.

#### Patentanspruch

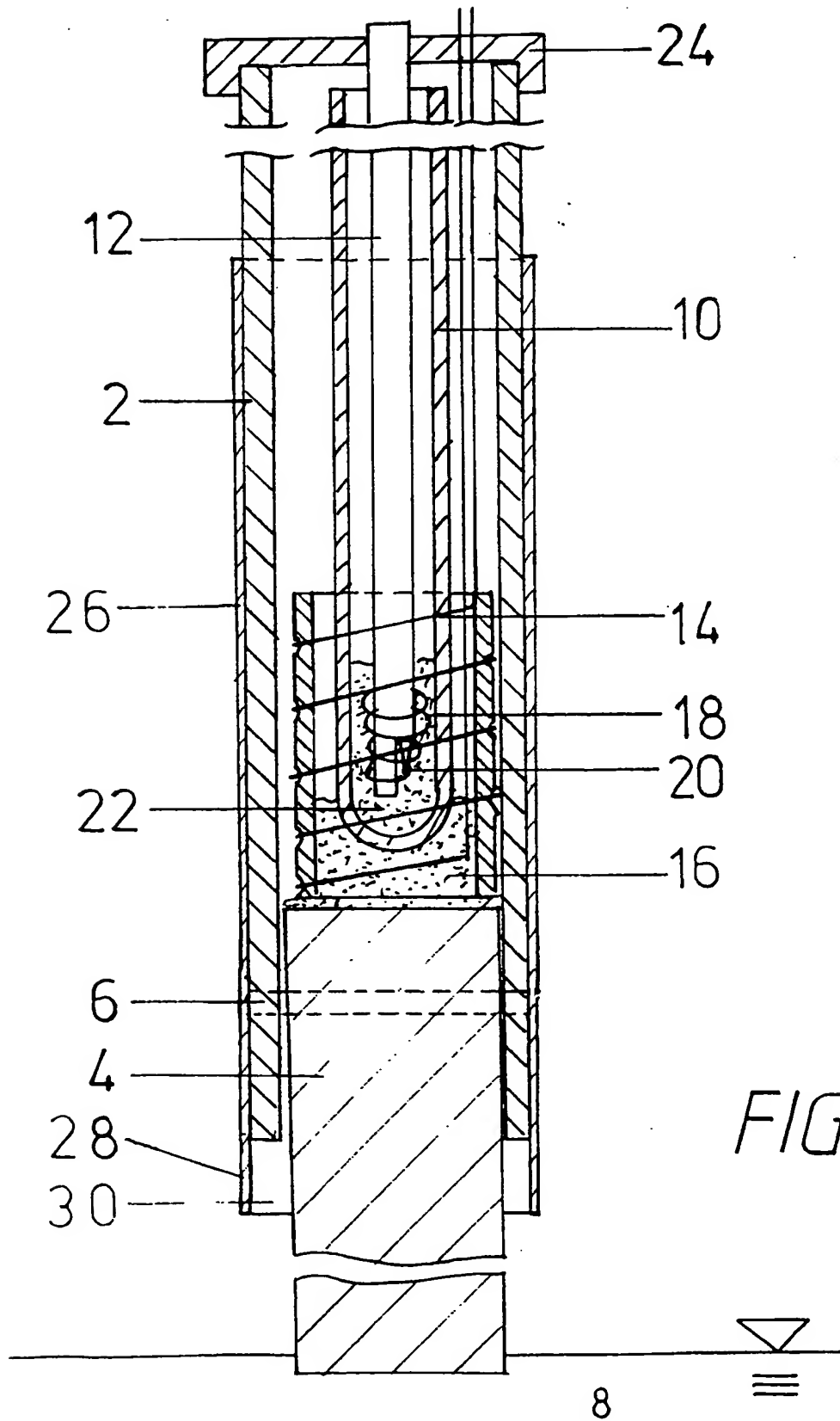
Meßvorrichtung zum Messen des Sauerstoffpartialdruckes in aggressiven Flüssigkeiten hoher Temperatur, insbesondere in Glas- und Salzschnmelzen mit einer in die Flüssigkeit eintauchenden metallischen Meßelektrode, deren oberer, nicht in die Flüssigkeit eintauchender Schaftabschnitt von einem hochtemperaturfesten Keramikfassungsrohr umgeben ist, und mit einer im wesentlichen oberhalb des Flüssigkeitsspiegels zu positionierenden Referenzelektrodenanordnung, die mit einem Außenrohr aus einem hochtemperaturfesten Keramikmaterial umgeben ist, in dessen unteres, an sich offenes Ende ein stabartiges Kontaktelement aus einem sauerstoffionenleitenden Keramikmaterial eingesetzt ist, dessen untere Spitze in die Flüssigkeitsoberfläche einzutauchen ist, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Keramikaußenrohr (2) der Referenzelektrodenanordnung und/oder das Keramikfassungsrohr (36) der Meßelektrode (32) von einem dünnen Schutzrohr (26, 38) aus Edelmetall, insbesondere einem Platinschutzrohr umschlossen ist, dessen unteres Ende (28, 40) schürzenartig über das untere Ende des Keramikrohres (2, 36) vorsteht, um in dem vorstehenden Bereich einen Abstandsraum zwischen dem Schutzrohr (26, 38) und der Meßelektrode (32) bzw. dem Keramikkontaktelement (4) zu bilden.

---

Hierzu 2 Blatt Zeichnungen

---

— Leerseite —



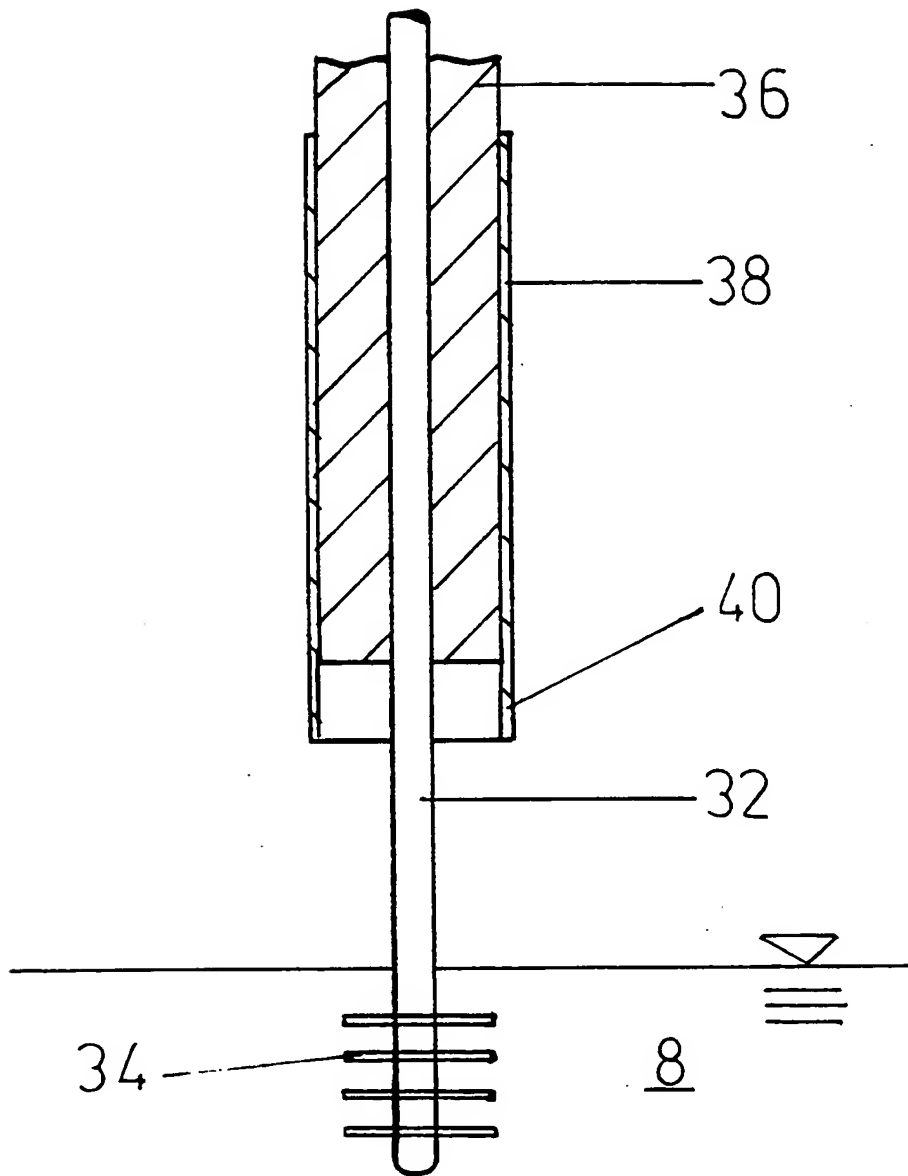


FIG. 2